

燃料電池用スルホン化ポリイミド電解質膜の作製と

モノマー種による安定性向上の検討

首都大学東京大学院 都市環境科学研究科 分子応用化学域

○ 飯塚雄介 田中学 川上浩良

要旨

本研究では、スルホン化ポリイミド電解質膜のラジカルおよび加水分解安定性の改善を目指し、スルホン酸基と主鎖構造間にスペーサーを有するジアミンモノマー(BSPB)を用いてスルホン化ポリイミドを合成した。新たに得られた膜は、高いプロトン伝導性ととも従来膜の約4倍のラジカル安定性を示した。

緒言

燃料電池は低環境負荷な高効率の次世代エネルギー源として注目されている。その中でも固体高分子形燃料電池(Polymer electrolyte fuel cell: PEFC)は自動車や定置型電源、モバイル用電源として研究が盛んに行われている。現在、PEFCの電解質膜にはDupon社の開発したフッ素樹脂系イオン交換膜「Nafion」の使用が有力視されているが、Nafionは高いプロトン伝導性や低温低湿度下におけるプロトン伝導性低下の抑制、高い機械的・化学的安定性などの利点を持つ反面、100°C以上でのプロトン伝導性の低下、高い燃料透過性、高コストなどの欠点も有しており、実用化への障害となっている。そこで多くの研究者が安価で高プロトン伝導性を有する炭化水素系電解質膜の開発を進めている。

ポリイミドは良好な熱的・機械的・化学的安定性を有しており、スルホン酸基を導入したスルホン化ポリイミドが高いプロトン伝導性を示すことが報告されてきた。しかし、スルホン化ポリイミドは低温下、低湿度下においてプロトン伝導性が急激に低下することやラジカルおよび加水分解安定性が低いなどの欠点を有しており、現在もそれらの欠点を克服すべくさまざまな研究がなされている。当研究室はこれまで親水性ドメインと疎水性ドメインのブロック化によるスルホン化ブロックコポリイミドが高いプロトン伝導性や低温低湿度下におけるプロトン伝導性の急激な低下の抑制を示すことを明らかにしてきた[1]。これはブロック構造による親水性ドメインの集成的なモルフォロジー制御によるものであると考えられる。

本研究では、スルホン化ポリイミド電解質膜のラジカルおよび加水分解安定性の改善を目指し、スルホン酸基と主鎖構造間にスペーサーを有するジアミンモノマー(BSPB, Fig.1)を使用してスルホン化ポリイミドを合成したので報告する。

実験

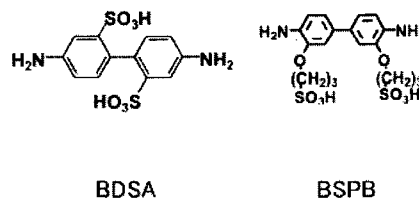


Fig.1 Structures of diamine Monomers.

① モノマーの合成 (BSPB)

既報[2]に従い合成を行った。4,4'-diamino-3,3'-dihydroxybiphenyl(HAB) 21.6 g (100 mmol) と酢酸 250 ml を 500 ml のナスフラスコに加え 120°C で 1 時間還流させた。その後 60 ml の純水を加え、3 時間還流させ沈殿を吸引ろ過し、ろ液に無水酢酸を加え反応させ回収し、4,4'-diacetamino-3,3'-dihydroxybiphenyl(AHAB) 21.9 g (90 mmol) を得た。AHAB をメタノール(100 ml) に NaOH 4.45 g (111 mmol) を溶解させた溶液に加え、メタノール(40 ml) と 1,3-propanesultone (8.79 ml) を加えて、85°C で 1 時間攪拌し 5°C まで冷却して乾燥し、disodium 3,3'-(4,4'-diacetamino-3,3'-biphenylenedioxy)dipropane sulfonate を得た。続いてイオン交換樹脂により酸型にし、モノマー溶液を濃縮し濃塩酸を加えて反応させ最後に冷却、乾燥し、3,3'-(4,4'-diamino-3,3'-biphenylenedioxy)propanesulfonic acid (3,3'-BSPB) を 12 g 得た(収率 25%)。

② スルホン化ポリイミドの合成

Scheme 1 にスルホン化ブロックコポリイミド(NTDA-BSPB-b-APPF(80/20))の合成スキームを示す。ジムロートと窒素流入器を取り付けた三口フラスコ 1 に 3,3'-(4,4'-diamino-3,3'-biphenylenedioxy)propanesulfonic acid (3,3'-BSPB) を 3.53 g (7.44 mmol) 量り取り、*m*-cresol (30 ml) と triethylamine (TEA) (2 ml) を加えて 80°C で 4 時間攪拌した。1,4,5,8-naphthalene-tetracarboxylic dianhydride (NTDA) を 2.02 g (7.53 mmol) 加えて 120°C で 24 時間攪拌した。同時にフラスコ 2 に APPF を 0.966 g (1.86 mmol) 量り取り、*m*-cresol (20 ml) と TEA(1 ml) を加えて 80°C で 4 時間攪拌し、その後 NTDA を 0.474 g (1.76 mmol) 加えて 120°C で 24 時間攪拌した。フラスコ 2 の溶液をフラスコ 1 に注ぎ入れ、さらに 120°C で 24 時間攪拌した。TEA と安息香酸 0.800 g (6.55 mmol) を触媒として加えて 180°C で 24 時間攪拌した。ポリマー溶液を室温まで放冷し、酢酸エチルで沈殿精製した後、24 時間自然乾燥し、150°C で 10 時間真空乾燥した。

スルホン化ブロックポリイミドとほぼ同様に、すべてのモノマーを同時に反応させることでスルホン化ランダムポリイミド(NTDA-BSPB-r-APPF(80/20))も合成した。

③ スルホン化ポリイミド膜の作製

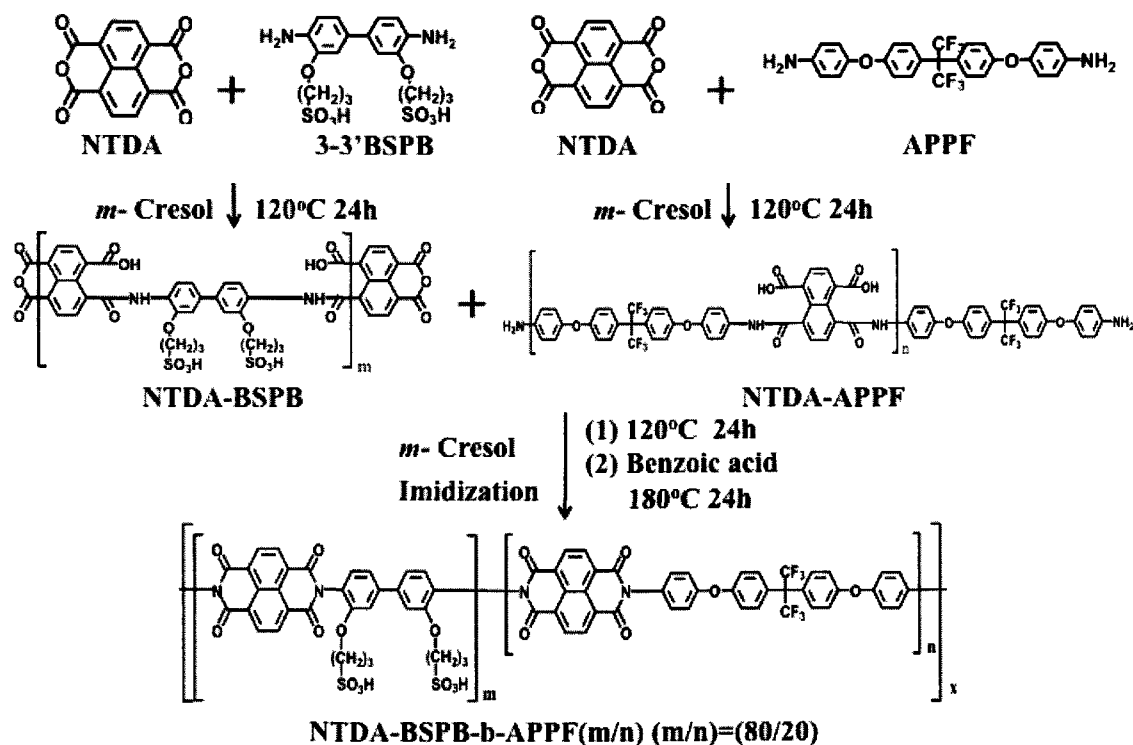
合成したポリマー 0.4 g を 10 ml の DMSO に一晩かけて溶解させ、そのポリマー溶液をシャーレに注ぎ入れて平滑にした真空オーブン中に設置した。常圧のまま 110°C まで加熱した後、0.1 MPa まで 0.01 MPa/h 程度の速さで減圧して溶媒を蒸発させた。0.1 MPa まで減圧した時点からさらにそのまま 110°C で 12 時間熱処理を行った。作製した膜をエタノールに 4 時間浸して膜を膨潤させ、不純物や残存溶媒を除去した。その後、イオン交換水に 4 時間浸漬してエタノールを除去した。次に、0.1 N HCl に 4 時間浸してスルホン酸基のプロトン化を行い、最後にイオン交換水に 4 時間浸漬させて余分な HCl を除去して、目的のポリイミド固体電解質膜を作製した。

④ スルホン化ポリイミド膜の特性評価

滴定法により、イオン交換容量 (Ion exchange capacity ; IEC) を測定した。プロトン伝導性を評価には交流インピーダンス法を用いた。電解質膜のラジカル安定性は加速試験として Fenton 試験により評価した。Fenton 試薬(3% H₂O₂・2 ppm FeSO₄)を調整し、冷却管を取

り付けたナスフラスコに適量の Fenton 試薬を注ぎ、1cm 四方にカットした膜サンプルを浸漬させた。80°Cまで加熱し、完全に溶解するまでの時間を測定し、ラジカル安定性の指標とした。

結果および考察



Scheme 1. Synthesis of sulfonated block polyimide.

¹H-NMR 測定により得られたポリマーの構造を確認した。得られたポリマーの粘度測定を行い、分子量が既知のポリマーと固有粘度を比較することにより製膜に十分な高分子量体 ($M_w > 20$ 万)であることを確認した。

イオン交換容量の滴定実験値と理論値を Table1 に示す。主鎖の親水疎水ドメイン比を調節する事で、すべての膜の IEC をほぼ同一にそろえる事に成功した。

各種 SPI 膜と Nafion117 膜の温度依存プロトン伝導度を Fig.2 に示す。結果より、90°C 以外の測定した温度域ですべての SPI 単独膜は Nafion117 膜より低いプロトン伝導度を示した。SPI 膜間の比較では、ブロックポリマー膜の方がランダムポリマー膜より高い伝導度を示した。これは親水ドメインを集合させたことで、効率的にプロトン輸送が行われたためと予想される。また、主鎖に直接スルホン酸基が結合しているため、BDSA を用いたポリマー[3]の方が高いプロトン伝導性を示した。これは、アルキルスパーサーによって親水ドメインの連続性が低下したため、BSPB を用いたポリマーのプロトン伝導性が低下したと考えられる。

電解質膜のラジカル安定性は Fenton 試験を行うことで評価した(Table 2)。スルホン酸基と主鎖構造間にアルキルスパーサーを有するジアミンモノマー(BSPB)を使用する事で、約 4 倍のラジカル安定性の向上に成功した。これはラジカル安定性の低いスルホン酸基が主鎖と離れている事で側鎖分解に伴う主鎖分解が遅くなり、膜形態を長時間維持できたためと考えられる。

Table 1 Ion exchange capacity (IEC) of SPIs.

Polymer	IEC (experimental/theory)
NTDA-BDSA-r-APPF (70/30)	2.1/2.2
NTDA-BSPB-r-APPF (80/20)	2.1/2.2
NTDA-BDSA-b-APPF (70/30)	2.1/2.2
NTDA-BSPB-b-APPF (80/20)	2.1/2.2

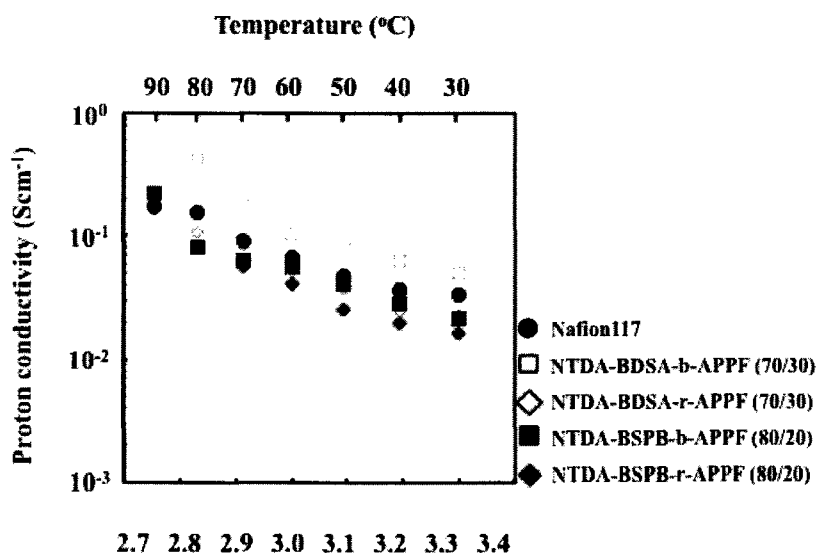


Fig.2 Proton conductivity of SPI membranes at 90°C and 98%RH.

Table 2 Oxidative stability of SPIs.

Polymer	oxidative stability (h)
NTDA-BDSA-r-APPF (70/30)	12
NTDA-BSPB-r-APPF (80/20)	48
NTDA-BDSA-b-APPF (70/30)	9
NTDA-BSPB-b-APPF (80/20)	36

結論

スルホン酸基と主鎖構造間にスペーサーを有するジアミンモノマー(BSPB)を使用してスルホン化ポリイミドを合成した。新たに得られた膜は、高いプロトン伝導性(0.42 S/cm, 90°C 98%RH)とともに従来の膜の約4倍のラジカル安定性(Fenton 試験による完全溶解に要する時間: 48 h)を示した。

参考文献

- [1] K. Yamazaki and H. Kawakami, *Macromolecules* 2010, 43, 7185–7191.
- [2] N. A. Jonsson, F. Merenyi, C. M. Svahn, J. Gyllander. *Acta Chem. Scand B* 1987, 32, 317-321.
- [3] K. Yamazaki, Y. Tang, H. Kawakami, *J. Membr. Sci.* 2010, 362, 234-240.